

## BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-290523

(43)Date of publication of application : 15.10.1992

(51)Int.Cl.

B01D 53/34  
B01D 53/34  
C23C 16/44

(21)Application number : 03-054708

(71)Applicant : EBARA INFILCO CO LTD  
EBARA RES CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.1991

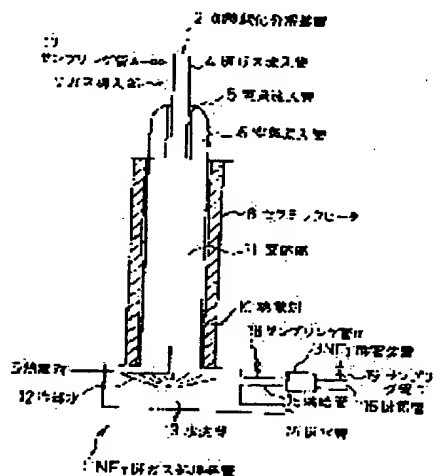
(72)Inventor : YASUHARA YOSHIHARU  
OKAYASU KOJI

## (54) METHOD AND DEVICE FOR TREATING WASTE NF3 GAS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To remove a harmful gas with high efficiency at a low running cost by heating, oxidizing and decomposing a waste NF3 gas, then removing the oxidizing gas such as hydrofluoric acid and SiO2 at the water washing part and removing the unoxidized NF3, etc., by the metal oxide in an NF3 removal device.

CONSTITUTION: The waste NF3 gas treating device 1 is formed with a heating, oxidizing and decomposing device 2 and an NF3 removal device 3. The waste gas from its inlet pipe 4, nitrogen from its inlet pipe 5 and air from its inlet pipe 6 are introduced into the reaction part 11 of the device 2 to heat, oxidize and decompose the waste gas, and most of the NF3 is oxidized and decomposed. The treated gas contg. the reaction product is washed with cooling water 12 in a washing part 13, and the waste water contg. soluble material such as F2 and SiF4, SiO2, etc., is discharged outside the system. The water-washed gas is introduced into the NF3 removal device 3, the unoxidized NF3, etc., are removed by metal oxides, etc., and the waste gas is purified and made harmless.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-290523

(43) 公開日 平成4年(1992)10月15日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/34	1 3 4 C	7158-4D		
	1 2 8	9042-4D		
C 2 3 C 16/44		7325-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-54708

(22) 出願日 平成3年(1991)3月19日

(71) 出願人 000000402

荏原インフィルコ株式会社  
東京都港区港南1丁目6番27号

(71) 出願人 000140100

株式会社荏原総合研究所  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号

(72) 発明者 安原 義晴

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

(72) 発明者 岡安 康次

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

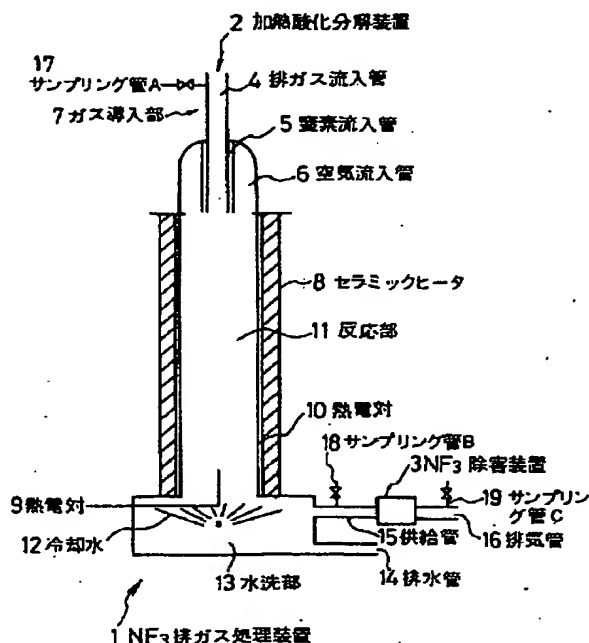
(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 NF<sub>3</sub> 排ガス処理方法および装置

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、ランニングコストが低廉で、かつ高い有害ガス除去率を供するNF<sub>3</sub> 排ガス処理方法およびこれを適用した装置を提供するものである。

【構成】 本発明の具体的なNF<sub>3</sub> 排ガス処理装置1は、加熱酸化分解装置2とNF<sub>3</sub> 除害装置3とから構成され、加熱酸化分解装置2の反応部11に排ガス流入管4からの排ガス、窒素流入管5からの窒素、空気流入管6からの空気とを放出して排ガスを加熱酸化分解することにより、NF<sub>3</sub>の大部を酸化分解すると共に生成した加熱酸化分解生成物を含む処理ガスを冷却水12にて水洗部13で水洗処理し、F<sub>2</sub>、SiF<sub>4</sub>等の可溶性物質、SiO<sub>2</sub>等を含む排水を系外に排出すると共に水洗処理された処理ガスは該NF<sub>3</sub> 除害装置3に導入され、未酸化のNF<sub>3</sub>等が金属酸化物等により除害処理され、排ガスを浄化かつ無害化することができる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 NF<sub>3</sub>を含む排ガスを加熱酸化分解処理し、該加熱酸化分解処理したガスに残留するNF<sub>3</sub>を除去処理することを特徴とするNF<sub>3</sub>排ガス処理方法。

【請求項2】 NF<sub>3</sub>を含む排ガスを加熱酸化分解する装置と該加熱酸化分解処理したガスに残留するNF<sub>3</sub>を除去処理する除害装置とからなることを特徴とするNF<sub>3</sub>排ガス処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体や液晶の製造などに伴い発生するNF<sub>3</sub>排ガスを浄化して無害化する方法およびその装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】CVD排ガスは、未反応のプロセスガスおよびその分解で生成する有害成分を多量に含むために処理が必要である。

【0003】また、CVDのクリーニングのために用いるNF<sub>3</sub>は、クリーニング排ガスとして未反応のNF<sub>3</sub>や反応で生成するSiF<sub>4</sub>等が含有され、処理して無害化する必要がある。

【0004】従来、CVD排ガス処理には湿式スクラバーによる吸収法、固体吸着剤での吸着法、燃焼等の方法で処理されてきた。また、NF<sub>3</sub>については湿式吸収、熱分解+吸着等の処理が行われてきた。

【0005】湿式吸収の場合は、有害ガスの除去率が低い場合が多い。吸着法では除去効率は高いが吸着剤や分解剤の交換が必要でランニングコストが高い。燃焼法は可燃性ガスが対象のCVD排ガス処理には効果的であるが、クリーニングガスの処理ができない。

【0006】本発明はランニングコストが低廉で、かつ高い有害ガス除去率を供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記①および②記載の処理方法および装置であり、これにより上記課題を解決できる。

【0008】① NF<sub>3</sub>を含む排ガスを加熱酸化分解処理し、該加熱酸化分解処理したガスに残留するNF<sub>3</sub>を除去処理することを特徴とするNF<sub>3</sub>排ガス処理方法。

② NF<sub>3</sub>を含む排ガスを加熱酸化分解する装置と該加熱酸化分解処理したガスに残留するNF<sub>3</sub>を除去処理する除害装置とからなることを特徴とするNF<sub>3</sub>排ガス処理装置。

【0009】本発明において、NF<sub>3</sub>を含む排ガス、即ちNF<sub>3</sub>排ガス（以下、単に排ガスと言う）とは、NF<sub>3</sub>を含むガスならいかなるものでもよいが、例えば、半導体製造における少なくともNF<sub>3</sub>を含むクリーニングガスを使用する装置における排ガスを意味し、プロセスガスの排ガスに加え、装置内を該クリーニングガスにてクリーニング処理した結果生じた種々のNF<sub>3</sub>と装置内

2

部に存在するクリーニングすべき物質との反応生成物をも包含する意味である。従って、本発明においてNF<sub>3</sub>を除去処理するとは、NF<sub>3</sub>誘導体の除去処理をも包含する意味で使用するものとする。

【0010】本発明は、排ガスを直接に加熱酸化分解して、プロセスガス由来の排ガスにおいては、実質的に有機部分の大部をCO<sub>2</sub>と水とし、金属部分をSiO<sub>2</sub>等の金属酸化物微粒子にし、NF<sub>3</sub>においてはF<sub>2</sub>とNO<sub>x</sub>等を生じさせる。次いで、この処理ガスを所望により水洗して可溶化または巻き込みにより、微粒子、F<sub>2</sub>、SiF<sub>4</sub>等を除去してから、除害剤を充填したNF<sub>3</sub>除害装置に通すことにより、残留したNF<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>等を除去し、無害な処理ガスを得るものである。

【0011】本発明においては、排ガスを加熱酸化分解して、排ガスに含まれる有機部分を水とCO<sub>2</sub>に無害化し、NF<sub>3</sub>の大部、好ましくは、80%以上を酸化することにより、後段の未酸化NF<sub>3</sub>の処理量が大幅に低減されるので、NF<sub>3</sub>処理の経済性が向上するという利点を有する。

【0012】本発明において使用される除害剤とは、NF<sub>3</sub>がそのまま環境下に放出されるのを防止できる機能を有するものであれば、特に制限されず公知のものが使用できる。具体的な除害剤の例を示せば、NF<sub>3</sub>と化学的に反応してNF<sub>3</sub>の一部もしくは全部を他の化合物に変化させNF<sub>3</sub>を無害化する化学除害剤、NF<sub>3</sub>を物理的に吸着させて保持する物理除害剤、これらの併用剤等が挙げられる。

【0013】化学除害剤としては、NF<sub>3</sub>を酸化分解してF<sub>2</sub>とNO<sub>x</sub>に変化させると共にF<sub>2</sub>と化学反応するタイプが挙げられ、好ましくは鉄、マンガン、銅、珪素、チタン等の金属またはその酸化物が挙げられる。

【0014】物理除害剤としては、シリカ、活性炭、アルミナ、モレキュラーシーブ等が挙げられる。該除害剤の形態は任意であり、糸上、粉末状、他の材料、例えば、セルロース等との複合材料等が使用でき、通常、上記加熱酸化分解処理したガスの流入口とNF<sub>3</sub>を除去処理したガスの流出口を設けた容器内に所望量、充填または装填して除害装置を構成することができる。

【0015】該除害装置の温度は、化学除害剤を使用した場合は300℃以上の条件で行うことが好ましい。この加熱手段はヒータ等で加熱するのがよいが、処理済排ガスとの熱交換で行うこともできる。

【0016】また、加熱酸化分解処理されたガスの除害装置における処理速度SV（流速）は2000 1/hで処理するのが望ましい。本発明における排ガスを排出する装置として、典型的にはCVD装置が挙げられ、該排ガスは、CVD処理時のプロセスガス由来のCVD排ガスおよび/またはクリーニング時のクリーニング排ガスとから構成される。

【0017】該CVD排ガスを与えるプロセスガスを例

3

示すれば、無機原料としては、例えば、モノシラン、ジシラン、ジクロルシラン等、有機原料としては、例えば、TEOS（テトラエトキシシラン）、TMB（トリメトキシボラン）等があり、これらは1種以上単独または組み合わせて用いられる。これらの排ガスには、これらの未反応物あるいはその誘導体、反応分解物、例えば、 $H_2$ 、 $CO$ 、 $C_2H_5OH$ 等のアルコール、 $CH_3CHO$ 等のアルデヒド、 $C_2H_4$ 等の炭化水素等の加熱酸化分解性物質が含まれ、加熱酸化分解されることにより、主として、 $SiO_2$ 等の金属酸化物、 $H_2O$ と $CO_2$ になる。ここで言う加熱酸化分解とは、分解不能のものの単なる酸化、例えば、水素、金属等の単体の酸化等をも包含することは明らかである。

【0018】該クリーニング排ガスは、少なくともNF<sub>3</sub>とCVD装置内物質（未排気のCVD処理済物質等）との反応物、例えば、 $SiF_4$ 、NF<sub>3</sub>誘導体等、およびクリーニングガスとクリーニングガスにより物理的にクリーニングしたCVD内物質等からなる。

【0019】クリーニングガスとしては、他に $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $SF_6$ 、 $ClF_3$ などが挙げられる。本発明における加熱酸化分解処理の反応条件、排ガスの導入条件等は特に制限されるものではないが、少なくとも酸素の共存下に排ガスに含有される加熱酸化分解性物質が加熱酸化分解されればよい。従って、排ガスを加熱酸化分解装置に導入する時、同時に酸素が加熱酸化反応部に存在することが必要である。この酸素の存在方法は任意であるが、該酸素は通常排ガスと共に酸素含有ガス、例えば、空気等として導入することが好ましい。また、加熱酸化分解の条件を調整するために任意のガスを混在させることができる。例えば、窒素等の不活性ガスを混在させ、該窒素ガスが排ガスを包みかつ酸素がこれらを包むような3層状態で加熱酸化分解装置の反応部に導入されることが好ましく、加熱酸化分解装置にこれらのガス導入部として同心状に管を3層構造にしたものを配備することが好ましい。

【0020】また、加熱酸化分解処理における加熱手段も任意であるが、好ましくは、上述のように電気的に温度制御可能なヒータ加熱方式が望ましく、通常反応部の壁内に設けることができる。また、反応部の温度は、800～1000℃の範囲が好ましい。

【0021】本発明において、加熱酸化分解処理された排ガスはその組成に応じて、そのままNF<sub>3</sub>を除去する除害装置に移行させるか、更に他の任意の処理を加えてから除害装置に移行させることができる。

【0022】特に、本発明においては加熱酸化分解処理された排ガスを水と接触させること、即ち、水洗処理に供することが好ましく、これにより、該分解処理により生成した $SiO_2$ 等の金属酸化物微粒子の巻き込みによる除去、 $SiF_4$ 、 $F_2$ 等の水溶性化合物等の可溶化による除去、処理ガスの冷却等を行うことができる。この

4

水洗処理の方法は任意であるが、噴霧状に処理ガスと接触させることが好ましい。

【0023】この水洗処理されたガスをNF<sub>3</sub>除害処理したものは、環境に放出もしくは更に所望により他の任意の処理、例えば、公知の吸着処理等を施すことができ、任意の排気手段、例えば、排気管等を除害装置に配備することができる。また、水洗排水は排水管等の排水手段により系外に排出される。これらの水洗処理手段、排出管等は加熱酸化分解装置に設けても、別途独立して設けてもよい。

【0024】本発明は、上記処理工程が一連のものとして連続的かつ自動的に行われるようにかつ所望処理条件を適宜選定できるように制御装置を具備することができる。この制御装置は、通常種々の検出装置、例えば、温度、圧力、水位等のセンサーと連絡され、常に安全でしかも最適処理が行えるように構成される。

【0025】本発明における加熱酸化分解方式は高温下で排ガスを酸化分解するために短時間で処理ができるためにCVD排ガスが大量であっても除害効率が高く、また、加熱のための電気、空気、窒素、冷却用水（洗浄水を兼ねる）があれば効率よく処理できるので乾式吸着法のみよりランニングコストが低廉である。また、加熱酸化分解装置と必要により水洗部（ガス冷却、固形物除去）とNF<sub>3</sub>除害装置を直列につなぐことによって、水洗部で酸性ガスを除去し、その後加熱分解装置で分解できなかったNF<sub>3</sub>をNF<sub>3</sub>除害装置で完全に除去できる。また、導入したNF<sub>3</sub>のうち約80%が加熱酸化分解装置で除去されるためNF<sub>3</sub>除害装置への負荷が大幅に低減できる。

【0026】

【作用】本発明は、NF<sub>3</sub>、クリーニングガスを含むCVDプロセス等から排出される排ガスをまず加熱酸化分解装置で処理する。加熱酸化分解装置では800℃以上1000℃以下でシラン、ジシランなどのCVD排ガスおよびNF<sub>3</sub>を酸化分解する。

【0027】次に所望により水洗部でフッ酸等の酸性ガスおよび $SiO_2$ を除去する。最後にNF<sub>3</sub>除害装置にて好ましくは300℃以上に加熱した条件でNF<sub>3</sub>を金属酸化物等と反応させ除去することによりCVD排ガスおよびNF<sub>3</sub>、クリーニング排ガスを完全に分解除去することができる。

【0028】

【実施例】本発明の具体的実施例を図1に従って説明するが、本発明はこれにより限定されない。

【0029】図1は、本発明法に使用される処理装置の一例を示し、本発明のNF<sub>3</sub>排ガス処理装置1は、加熱酸化分解装置2とNF<sub>3</sub>除害装置3とから構成される。加熱酸化分解装置2は、CVD装置からのCVD排ガスを導入する排ガス流入管4、排ガス酸化を調整するための窒素を導入するための窒素流入管5および排ガス中の

加熱酸化解成性物質を酸化するための酸素を供給するための空気流入管6を同心状に構成した3層構造のガス導入部7と、ガス導入部から放出されるこれら混合ガス中の排ガスを加熱酸化解成するための熱源であるセラミックヒータ8を外壁に有すると共に熱電対9、10を配備した温度制御されている反応部11と、反応部11にて生成した加熱酸化解成生成物を含む処理ガスを冷却水12にて水洗処理するための水洗部13と $\text{F}_2$ 、 $\text{SiF}_4$ 等の可溶性物質、 $\text{SiO}_2$ 等を含む排水を系外に排出する排水管14から構成される。

【0030】 $\text{NF}_3$ 、除害装置3は、加熱酸化解成装置2の後段に設けられ供給管15を介して水洗処理された処理ガスが該 $\text{NF}_3$ 、除害装置3に導入される。該 $\text{NF}_3$ 、除害装置3は、導入された $\text{NF}_3$ 等の除害すべきガスを除害処理する金属酸化物等を充填したものであり、ここを\*

\*通過させることにより排ガスを浄化かつ無害化することができ、これを配備された排気管16より、排出する。尚、17～19は排ガス、加熱酸化解成・水洗処理されたガス、触媒処理されたガスの各サンプリング管A、B、Cである。

【0031】

【実験例】図1に示した装置を用いて処理試験を行った。 $\text{NF}_3$ と $\text{SiH}_4$ を含む排ガス量は40L/分、加熱酸化解成装置の処理条件は反応温度900℃、 $\text{N}_2$ 10L/分、酸化用空気20L/分、冷却水4L/分とした。 $\text{NF}_3$ 、除害装置の反応温度を300℃とした。その結果を表1に示す。表中、A、B、Cは、サンプリングした管を示す。

【0032】

【表1】

表-1

単位：ppm

	$\text{NF}_3$			$\text{SiH}_4$		
	A	B	C	A	B	C
1 時間	5100	950	< 10	3000	< 5	< 5
2 時間	5000	850	< 10	2800	< 5	< 5
3 時間	5000	1000	< 10	3100	< 5	< 5
4 時間	5000	850	< 10	3000	< 5	< 5

【0033】表1に示したように加熱酸化解成装置で $\text{SiH}_4$ は除去でき、 $\text{NF}_3$ も80～83%除去できる。残留した $\text{NF}_3$ を後段の $\text{NF}_3$ 、除害装置で処理することにより、CVDから発生する排ガスを完全に除害できる。

【0034】

【発明の効果】本発明の排ガス処理方法により、従来行われていた吸着法に比べてランニングコストの低減および有害ガスの高効率での除去を可能にした。また、本発明ではCVD排ガスとクリーニング排ガスが完全に分離されずに排出される枚葉式のCVD装置の排ガスを処理する場合、特に有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法が適用される $\text{NF}_3$ 、排ガス処理装置を説明するための図である。

【符号の説明】

- 1  $\text{NF}_3$ 、排ガス処理装置
- 2 加熱酸化解成装置
- 3  $\text{NF}_3$ 、除害装置
- 4 排ガス流入管
- 5 窒素流入管
- 6 空気流入管
- 7 ガス導入部
- 8 セラミックヒータ
- 9 熱電対
- 10 熱電対

- 12 冷却水
- 13 水洗部
- 14 排水管
- 15 供給管

- 16 排気管
- 17 サンプリング管A
- 18 サンプリング管B
- 19 サンプリング管C

【図1】

